

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-281540

(43) 公開日 平成11年(1999)10月15日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> 識別記号

G 0 1 N 1/22

B 0 1 D 53/70

G 0 1 N 1/02

// B 0 1 J 20/30

F I

G 0 1 N 1/22

1/02

B 0 1 J 20/30

B 0 1 D 53/34

D

L

D

1 3 4 E

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平11-15179

(22) 出願日 平成11年(1999) 1 月25日

(31) 優先権主張番号 特願平10-32100

(32) 優先日 平10(1998) 1 月28日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000175272

三浦工業株式会社

愛媛県松山市堀江町 7 番地

(72) 発明者 本田 克久

愛媛県松山市堀江町 7 番地 三浦工業株式  
会社内

(72) 発明者 ▲浜▼田 典明

愛媛県松山市堀江町 7 番地 三浦工業株式  
会社内

(72) 発明者 山下 正純

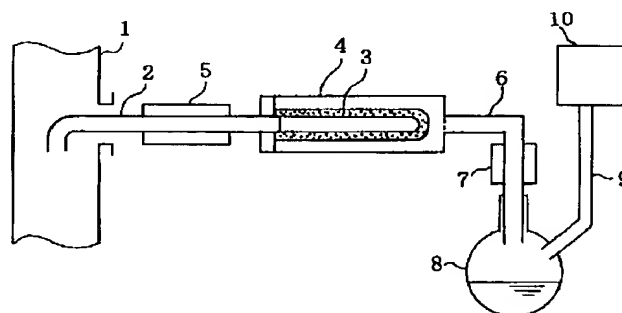
愛媛県松山市堀江町 7 番地 三浦工業株式  
会社内

(54) 【発明の名称】 ダイオキシン類の採取装置

(57) 【要約】

【課題】 採取および採取後の分析が簡単なダイオキシン類の採取装置を提供する。

【解決手段】 一つの容器内に粒子態とガス態とを同時に捕捉するゼオライト捕捉体を設けたことを特徴としている。そして、前記ゼオライト捕捉体は、原料を焼結成形し、アルカリ水溶液と混合し、加熱して得られるものであることを特徴としており、また前記ゼオライト捕捉体は、原料をアルカリ水溶液と混合し、加熱し、有機質もしくは無機質からなる結合剤によって成形して得られるものであることを特徴としている。さらに、前記ゼオライト捕捉体は、人工ゼオライトによって成形して得られるものであることを特徴としており、また前記人工ゼオライトが、C a 型人工ゼオライトであることを特徴としている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一つの容器内に粒子態とガス態とを同時に捕捉するゼオライト捕捉体を設けたことを特徴とするダイオキシン類の採取装置。

【請求項 2】 前記ゼオライト捕捉体は、原料を焼結成形し、アルカリ水溶液と混合し、加熱して得られるものであることを特徴とする請求項 1 に記載のダイオキシン類の採取装置。

【請求項 3】 前記ゼオライト捕捉体は、原料をアルカリ水溶液と混合し、加熱し、有機質もしくは無機質からなる結合剤によって成形して得られるものであることを特徴とする請求項 1 に記載のダイオキシン類の採取装置。

【請求項 4】 前記ゼオライト捕捉体は、人工ゼオライトによって成形して得られるものであることを特徴とする請求項 1 に記載のダイオキシン類の採取装置。

【請求項 5】 前記人工ゼオライトが、Ca 型人工ゼオライトであることを特徴とする請求項 4 に記載のダイオキシン類の採取装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、ダイオキシン類の採取装置に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 ダイオキシンとは、ポリ塩化ジベンゾパラジオキシン (PCDD<sub>x</sub>) の通称であり、塩素の置換数と置換位置とにより、8 種類の同族体と 75 種類の異性体とが存在する。このうち、2,3,7,8-4 塩化ジベンゾパラジオキシン (2,3,7,8-TCDD) は、最強の毒性を有している。また、同じような構造と性質を持つ化合物にポリ塩化ジベンゾフラン (PCDF<sub>x</sub>) があり、塩素の置換数と置換位置とにより、8 種類の同族体と 135 種類の異性体とが存在する。一般には、ダイオキシンとフランとを総称してダイオキシン類と称しているが、ダイオキシン類は、強い急性毒性を有している。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 このようなダイオキシン類は、一般廃棄物や産業廃棄物の焼却炉から発生することが知られている。従来、ダイオキシン類の測定分析に当たっては、以下のような問題点があった。すなわち、この測定分析に適用される排ガス試料の採取装置の構成は、採取管部、ばいじん態を捕集するフィルター捕集部、ガス態を捕集する液体捕集部および樹脂吸着部からなり、複雑な装置となっていた。これらの構成のうち、前記フィルター捕集部に用いるろ紙は、試料採取前に洗浄し、真空乾燥させる必要があった。また、前記液体捕集部は、吸収液を入れたガラス製のインピンジャーからなり、採取装置の運搬時などにおいて、破損しないよう取り扱いに注意する必要があった。また、前記液体捕集部は、試料採取中にドライアイスなどで冷却しなけ

ればならなかった。さらに、前記樹脂吸着部には、XAD-2 樹脂を使用するが、試料採取前に長時間のソックレー抽出による洗浄を行った後、十分に乾燥する必要があった。以上説明したように、前記ダイオキシンの採取装置および方法においては、装置が複雑であり、操作が面倒であるとともに、そのため、再採取時の装置の準備も容易ではなかった。

【0004】 また、採取した試料中のダイオキシン類の分析において、前記フィルター捕集部、前記液体捕集部および前記吸着部の各部毎に酸処理および溶媒抽出操作を行う必要があり、分析操作が面倒であった。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 この発明は、前記課題を解決するためになされたものであって、請求項 1 に記載の発明は、一つの容器内に粒子態とガス態とを同時に捕捉するゼオライト捕捉体を設けたことを特徴としている。

【0006】 そして、請求項 2 に記載の発明は、前記ゼオライト捕捉体が、原料を焼結成形し、アルカリ水溶液と混合し、加熱して得られるものであることを特徴としている。

【0007】 そして、請求項 3 に記載の発明は、前記ゼオライト捕捉体が、原料をアルカリ水溶液と混合し、加熱し、有機質もしくは無機質からなる結合剤によって成形して得られるものであることを特徴としている。

【0008】 そして、請求項 4 に記載の発明は、前記ゼオライト捕捉体が、人工ゼオライトによって成形して得られるものであることを特徴としている。

【0009】 さらに、請求項 5 に記載の発明は、前記人工ゼオライトが、Ca 型人工ゼオライトであることを特徴としている。

## 【0010】

【発明の実施の形態】 つぎに、この発明の実施の形態について説明する。この発明は、廃棄物の焼却炉などから発生する排ガス、環境大気および水（たとえば、工場排水、海水、淡水）からのダイオキシン類の採取において、好適に実施できる。この発明におけるダイオキシン類の採取装置にあつては、一つの容器内に粒子態とガス態とを同時に捕捉するゼオライト捕捉体が設けられている。

【0011】 排ガスの採取において、ダイオキシン類は、ばいじん態とガス態の両方に含まれるが、両者ともに前記ゼオライト捕捉体により吸着される。前記ゼオライト捕捉体の形状としては、円筒形のものが好ましい。また、環境大気および水からの採取についても、その中に含まれるダイオキシン類を前記ゼオライト捕捉体により吸着することができる。この環境大気からのダイオキシン類の捕捉に適用されるゼオライト捕捉体の形状としては、平板状のものが好ましい。そして、水からのダイオキシン類の捕捉に適用されるゼオライト捕捉体の形状

としては、袋状のものが好ましい。

【0012】前記ゼオライト捕捉体の原料としては、ケイ素とアルミニウムとを含む天然化合物または合成化合物が用いられる。

【0013】そして、前記ゼオライト捕捉体は、以下に説明する製造方法によって得ることができる。第一の方法は、前記原料を適宜な形状に焼結成形した後、アルカリ水溶液と混合し、加熱して、接触反応により表面をゼオライト化させる方法である。また、第二の方法は、前記原料をアルカリ水溶液と混合し、加熱して、接触反応によりゼオライト化させた後、有機質もしくは無機質からなる結合剤によって適宜な形状に成形する方法である。前記各方法において使用するアルカリ水溶液は、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$ 、 $\text{NH}_4\text{OH}$ 等の水溶液である。これらの水溶液のうち、 $\text{NaOH}$ 水溶液を使用して製造したゼオライト捕捉体の孔径は、ダイオキシン類の分子に対して適当な大きさである。したがって、このゼオライト捕捉体は、ダイオキシン類を最も効率よく捕捉するので、 $\text{NaOH}$ 水溶液を使用するのが好ましい。また、前記各方法における加熱時に加圧すると、ゼオライト化がより促進されることになり、反応時間を短くすることができる。

【0014】前記のように、この発明の特徴は、ダイオキシン類の捕捉体として、ゼオライトを使用する点にある。ゼオライトは、 $\text{X}_m\text{Y}_n\text{O}_{2n} \cdot \text{SH}_2\text{O}$  ( $\text{X}=\text{Na}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{K}$  などであり、 $\text{Y}=\text{Si}+\text{Al}$  であり、 $\text{S}$  は不定) の一般式で表される含水アルミノケイ酸塩であるが、この発明では、天然ゼオライトや合成ゼオライトではなく、人工ゼオライトを用いるのが好適である。

【0015】人工ゼオライトとは、石灰灰などを原料として合成されるゼオライトを言い、ある程度純粋な原料(ケイ酸や水酸化アルミニウムなど)を必要とする合成ゼオライトとは区別されるものである。この人工ゼオライトには、ゼオライトになりきっていない中間生成物や活性炭のような有機物が含まれており、ゼオライト純品の含有率と結晶度は、合成ゼオライトと天然ゼオライトの中間に位置している。しかしながら、人工ゼオライトは、合成ゼオライトより廉価である(天然ゼオライトと同等またはそれ以下)と云う利点だけでなく、含有する不純物(中間生成物や未燃焼炭素分)に起因して、吸着性能や表面酸性などの有用な特性を有している。また、陽イオン交換容量は、天然ゼオライトと同等ないし3倍程度である。

【0016】人工ゼオライトは、市販のものをを用いても良いが、飛灰から製造したものをを用いるのがコスト的に有利である。飛灰として、石炭やパルプなどの焼却灰は、雑多なものを含まない点で好ましいが、その他、一般廃棄物や産業廃棄物の焼却灰などを用いることもできる。

【0017】人工ゼオライトを製造する場合には、まず

粒径の細かいものを選んだ飛灰と $\text{NaOH}$ 水溶液(規定度2.5N~3.5N)とを、 $90^\circ\text{C}$ 程度で12~28時間反応させる。その後、塩化カルシウム $\text{CaCl}_2$ を2時間程度反応させて、 $\text{Na}$ を $\text{Ca}$ と置換する。そして、水洗した後に粉末を乾燥させれば、 $\text{Ca}$ 型人工ゼオライトが生成される。ここにおいて、この処理により生じた生成物は、正しくは、ゼオライトを含んだ石灰灰のアルカリ処理産物と言うべきものである。

【0018】そして、人工ゼオライトとしては、前記の $\text{Ca}$ 型人工ゼオライトの他に、 $\text{Pb}$ 型人工ゼオライト、 $\text{Ag}$ 型人工ゼオライト、 $\text{Mg}$ 型人工ゼオライトなども適するが、安全面および価格面から見て、 $\text{Ca}$ 型人工ゼオライトが最も好適である。

【0019】

【実施例】以下、この発明の具体的実施例を図面に基いて詳細に説明する。この発明の実施例を示す図1について説明する。図1は、この発明を実施した排ガスからのダイオキシン類の採取装置の構成を示す概略説明図である。

【0020】図1において、焼却炉などにおいて、排ガスが上向きに流れる煙道1に採取管2が差し込まれている。この採取管2は、煙道1を流れる排ガスを等速吸引するようになっている。そして、この採取管2には、ゼオライト捕捉体3を収容した捕捉体用容器4が接続されている。

【0021】ここで、このゼオライト捕捉体3の第一番目の製造方法について説明する。まず、原料を円筒形に焼結成形した後、2.5~3Nの $\text{NaOH}$ 水溶液と混合し、加熱下( $90^\circ\text{C}$ 程度)で接触反応させる。この結果、表面がゼオライト化されたゼオライト捕捉体3を得ることができる。

【0022】つぎに、前記ゼオライト捕捉体3の第二番目の製造方法について説明する。まず、粒径の小さいものを選んだ原料と2.5~3Nの $\text{NaOH}$ 水溶液とを混合し、加熱下( $90^\circ\text{C}$ 程度)で12~28時間反応させる。その後、有機質もしくは無機質からなる結合剤によって円筒形に成形すると、ゼオライト捕捉体3を得ることができる。

【0023】そして、前記採取管2の途中には、第一冷却部5が設けられている。この第一冷却部5は、採取される排ガスの温度が高い場合に用いられ、前記捕捉体用容器4へ流入する排ガスの温度を $120^\circ\text{C}$ 前後に下げることにより、ダイオキシン類の2次的な発生を防止する。前記捕捉体用容器4には、第二冷却部7を備えた冷却管6が接続されている。この冷却管6は、容器8に接続されるとともに、この容器8は、真空吸引管9を介して真空ポンプ10に接続されている。前記第二冷却部7は、排ガス中に含まれる水分を凝縮させることにより、前記真空ポンプ10へ水分が流入するのを防止する。

【0024】ここにおいて、前記採取管2、前記捕捉体

用容器 4 および前記冷却管 6 との接続について、さらに詳細に説明する。前記採取管 4 は、採取現場での設置および採取後の分析などの点から、前記採取管 2 および前記冷却管 6 と着脱自在に接続することが好ましい。すなわち、採取現場では、前記捕捉体用容器 4 を前記採取管 2 および前記冷却管 6 と接続するのみで、前記煙道 1 に設置することができる。また、採取後は、前記採取管 2 および前記捕捉体用容器 4 を分析場所へ運ぶことができる。

【0025】 つぎに、排ガス中のダイオキシン類の採取方法について詳細に説明する。図 1 において、真空ポンプ 10 を作動させることにより、煙道 1 を流れる排ガスの一部が等速吸引されて採取管 2 へ流入する。この採取管 2 へ流入した排ガスは、第一冷却部 5 を通過する際に 120℃前後に冷却された後、捕捉体用容器 4 へ流入する。ここで、排ガス中のダイオキシン類のばいじん態とガス態とが、ゼオライト捕捉体 3 により、同時に捕捉される。そして、前記捕捉体用容器 4 を通過したガスは、第二冷却部 7 により冷却されながら、冷却管 6 を通る。その際、通過ガス中の水分が凝縮した後、この水分が容器 8 内に貯留される。以上説明したような試料採取は、検出限界値から想定される排ガス量に達する時間（通常、排ガス 1～3 Nm<sup>3</sup>/3～4 時間）行われる。このような試料採取を行った後、前記採取管 2 および前記捕捉体用容器 4 を取り外し、前記採取管 2 の内部に吸着したダイオキシン類の溶媒抽出物と前記ゼオライト捕捉体 3 に捕捉したダイオキシン類の溶媒抽出物とを合わせて\*

\* 分析を行う。

#### 【0026】

【発明の効果】 以上のように、この発明によれば、粒子態とガス態とを同時に捕捉するゼオライト捕捉体を設けたので、ダイオキシン類の採取装置を簡単な構成にすることができるとともに、再採取時における装置の準備が容易になる。そして、採取操作が簡単になり、採取装置の取り扱いが容易になるとともに、短時間で採取を行うことができる。また、採取装置の構成が簡単であるので、採取装置が汚染されにくくなる。さらに、試料採取後は、採取管とゼオライト捕捉体とを分析するのみでよく、分析を簡単に行うことができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】 この発明を実施するダイオキシン類の採取装置の構成を示す概略説明図である。

#### 【符号の説明】

- 1 煙道
- 2 採取管
- 3 ゼオライト捕捉体
- 4 捕捉体用容器
- 5 第一冷却部
- 6 冷却管
- 7 第二冷却部
- 8 容器
- 9 真空吸引管
- 10 真空ポンプ

【図 1】

